

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B 1)

(11)特許番号

第2979149号

(45)発行日 平成11年(1999)11月15日

(24)登録日 平成11年(1999)9月17日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

C 0 1 B 3/06

F I

C 0 1 B 3/06

請求項の数8(全8頁)

(21)出願番号

特願平10-356846

(22)出願日

平成10年(1998)11月11日

審査請求日

平成10年(1998)11月11日

(73)特許権者 598172653

財団法人石炭利用総合センター

東京都港区六本木6-2-31 東京日産
ビル7階

(74)上記1名の代理人 弁理士 中野 修身

(73)特許権者 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74)上記1名の復代理人 弁理士 中野 修身 (外1
名)

(73)特許権者 598172664

幡野 博之

茨城県つくば市小野川16番3号 工業技
術院 資源環境技術総合研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 热化学的分解による水素の製造方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素を含有する物質を超臨界水と反応させ、超臨界水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したすべての二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力220気圧以上温度600°C以上の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法。

【請求項2】 炭素を含有する物質と二酸化炭素吸収物質を反応系に供給し、水素と炭酸塩を反応系から取り出す請求項1に記載された水素の製造方法。 10

【請求項3】 炭酸塩を加熱分解し、二酸化炭素吸収物質に変え、再び反応系に戻す請求項1または請求項2に記載された水素の製造方法。

【請求項4】 二酸化炭素を吸収する物質としてCa

2

O、MgOまたは酸化鉄を用いる請求項1ないし請求項3のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項5】 炭素を含有する物質が、石炭、石油、プラスチックス、バイオマス、のいずれか一つ、または二つ以上である請求項1ないし請求項4のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項6】 反応温度が650°C~800°Cである請求項1ないし請求項5のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項7】 二酸化炭素吸収物質と共に、硫黄やハロゲンと水溶性の塩を形成する物質を、少なくとも生成した硫黄やハロゲンをすべて吸収する量反応系に存在させる請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【請求項8】 硫黄やハロゲンと水溶性の塩を形成する

物質として、 NaOH 、 Na_2CO_3 と、 KOH 、 K_2CO_3 からなる群より選ばれる化合物の1種または2種以上を用いる請求項1ないし請求項7のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

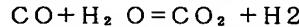
【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】石炭や石油などの有機物を高温高圧で熱分解し水素ガスを製造する水素製造方法や、水性ガスからの水素の製造方法、水を電気分解する水素の製造方法等は、従来から知られている。本発明は、このような水素を製造する技術分野に属し、その特徴とするところは、有機物中の炭素を酸化する際に発生する熱を利用し、超臨界水を熱化学的に分解し水素を選択的に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】石炭、石油、プラスチックス、バイオマス、等の有機物を分解してガス化するプロセスは幾つかあるが、酸化分解法が最も多く利用されている。酸化分解法の中でも超臨界水を利用する酸化分解法は分解速度が高いので最近はよく利用される。図1に従来の超臨界水を利用した有機物の酸化分解法を示す。有機物は水と混合され、水が超臨界状態となる反応装置1にポンプ2で圧送され400°C程度の温度の反応器内での一定時間反応時間を確保した後、冷却器3で冷却され、減圧され生成したガス状の酸化分解生成物、水、固体残渣に分離される。このとき、酸化剤として空気または酸素を別途反応器3に供給し、発生する熱が不足する場合には外部から熱を加えることにより超臨界状態を維持する。この様な操作条件では、ガス状の酸化分解生成物は二酸化炭素と有機物中の窒素分から生成された窒素ガスが大部分を占めている。酸化剤を加えずに外部からの熱のみで400~600°Cの温度で熱分解を超臨界水中で行う分解法もあるが、この場合は一酸化炭素、二酸化炭素、低級炭化水素、水素、窒素を主成分とするガス状の熱分解生成物と多くの場合液状の生成物が得られる。高温で熱分解するほどガスの収率は高くなるが、水素の収率は低い。従来は、有機物を超臨界水中で分解して、有機物由来のガスを取り出すことに関して、いろいろ研究が行われていたが、有機物中の炭素を用いて、超臨界水を還元*



の関係で記述される。ここで反応器の温度、圧力の条件で二酸化炭素と反応し固体として固定する作用をし、それ自身はこの化学平衡関係になんら影響を与えない物質（二酸化炭素吸収物質）を予め過剰に反応場に共存させれば、ガス中の二酸化炭素の量はこの物質との反応により減少する。

【0005】この減少した二酸化炭素の量に対し前述の化学平衡関係を維持するためには、必然的に CO と H_2O との反応により CO_2 と H_2 を生成する方向に反応が進行する。生じた CO_2 は二酸化炭素吸収剤と反応し、

*して水素を取り出すことは、着目されていなかったし、考えられたこともなかった。本発明者は、このような観点から、いかに水の熱化学的分解を起こし、効率よく超臨界水を還元できるかに目的を絞って、鋭意研究した結果、実質上酸化剤を加えることなく、特定条件の超臨界水と二酸化炭素吸収物質を組み合わせれば良いことを見出したものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】有機物を超臨界状態の水で酸化剤を加えずに分解する場合、400°C程度の反応温度では有機物は完全には熱分解されず一酸化炭素、二酸化炭素、水素、窒素、低級炭化水素等を主成分とするガスと液状の生成物が生成される。この時生成する水素の割合は非常に少ない。反応温度をさらに650°Cに上昇させると液状生成物は消滅し有機物は完全にガス化される。しかし、生成ガスの組成は、一酸化炭素、二酸化炭素、水素を主成分とするもので、その組成は反応温度と反応圧力により決定される熱力学的平衡値に留まり、水素ガスの割合は30%程度になる。本発明は、特定条件の超臨界水と発生ガス吸収物質を用い、この熱力学的化学平衡を維持したまま、生成ガス中の水素の割合を飛躍的に高めることに成功したものである。さらに、硫黄やハロゲンを反応器で捕捉し、生成するガス中に移行させることなく、最終的に水溶性の塩として回収できることも見出した。本発明において、実質上酸化剤を加えないという意味は、酸化剤を加える必要がないという意味のほか、試料ないし原料を反応装置に装填するに際して、試料ないし原料の中に含まれる空気等をわざわざ除く必要はないという意味もある。このことは、空気を高圧で送り込む必要がないので、圧縮動力の削減にもなり、装置全体の運転費用がかからない利点にもつながる。

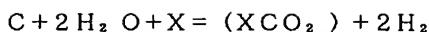
【0004】

【課題を解決する手段】上述の超臨界水中での有機物の650°Cでの熱分解においてもガス中の水素の割合が高くならないのは、有機物と超臨界状態の水との反応で形成されたガス中の一酸化炭素、水蒸気、二酸化炭素、水素が化学平衡にあるためである。平衡反応は、

..... (1)

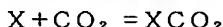
ガスから除去される。この結果最終的にはガス中には極く少量の一酸化炭素と二酸化炭素および多量の水蒸気と水素が存在する形で化学平衡となる。ガスと固体（有機物中の灰分、未反応の二酸化炭素吸収剤および二酸化炭素を吸収して生じた固体物質の混合物）は冷却することにより水蒸気は水に戻るため分離することが可能となる。この結果有機物から水素を主成分とするガスを製造することが可能になる。今、二酸化炭素吸収剤をXとするとき化学反応式は

5

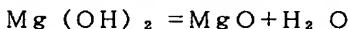
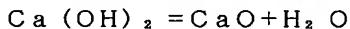


で記述できる。生成する水素ガスは水を起源とするもので、上記の総括反応式は有機物中の炭素と水から選択的に水素を製造することを示し、これは水の熱化学的分解反応と見ることができる。

【0006】反応を駆動する熱源としては有機物の保有する炭素を酸化する際に発生する燃焼熱のほか、反応系*



の反応を生じるためには、熱力学的に定まる温度以上でなければならぬ。したがって、本発明の反応系の温度は必然的に上記反応式(3)の生じる温度以上となる。二酸化炭素吸収剤としてはCaO、MgO、酸化鉄(FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄)等の金属酸化物及び同種金属の水酸化物(Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、※



を生じるので、同種金属酸化物を最初から加えた場合と反応場は等しくなる。有機物中の硫黄分は上記の反応過程でXと反応して硫酸塩として固定されるが、この場合水に難溶性の硫酸塩を生成してしまい好ましくない。これを防ぐため、Xとは別に一旦ガス化で生じるH₂Sと反応しやすい物質Yを加えYとH₂Sとの反応で水溶性の物質を形成させる。

【0007】この結果、有機物中の硫黄は水溶性となるため、反応後の二酸化炭素吸収物質や未反応の二酸化炭素吸収物質、有機物中の灰分等、他の固体から分離する★



従って総括の反応は、



となり、少なくとも正味発熱反応であり、熱力学的には自発的に進行することが予想できた。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の実施の形態は以下のとおりである。

(1) 炭素を含有する物質を超臨界水と反応させ、超臨界水を還元して水素を生成させる方法であって、二酸化炭素吸収物質を、少なくとも生成したすべての二酸化炭素を吸収できる量反応系に存在させ、かつ、圧力220気圧以上温度600°C以上の条件で実質上酸化剤を加えることなく熱化学的分解を行う水素の製造方法。

(2) 炭素を含有する物質と二酸化炭素吸収物質を反応系に供給し、生成した水素と炭酸塩を反応系から取り出す請求項1に記載された水素の製造方法。

(3) 炭酸塩を加熱分解し、二酸化炭素吸収物質に変

6



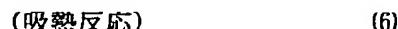
*に加える二酸化炭素吸収物質例えばCaOなどは水と反応してCa(OH)₂になるととき反応熱を放出するから当然このような熱も利用することができるが、不足する場合は外部から熱を加えることにより(2)式を進行させることができる。物質Xを二酸化炭素吸収剤として用いる場合、



※Fe(OH)₂、Fe(OH)₃等)が代表的なものである。経済的な理由からCaO、Ca(OH)₂が最も推奨される物質である。また、実施例としては挙げなかったが、MgO、Mg(OH)₂、FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄も有効であることを確認している。水酸化物は高温の条件では脱水反応



★ことができる。ハロゲンについても同様に水溶性の塩として固定可能である。物質Yとしては、NaOH、Na₂CO₃、KOH、K₂CO₃がある。また多くの場合物質Yは、有機物と超臨界状態の水との反応を促進する触媒として作用するので好都合である。また、実施例としてはNa₂CO₃を用いた場合を示したが、NaOH、KOH、K₂CO₃も同様の作用をすることを確認している。反応が進行するかどうかの見極めには熱力学的な検討が必要である。主反応の反応熱は



え、再び反応系に戻す請求項1または請求項2に記載された水素の製造方法。

(4) 二酸化炭素を吸収する物質としてCaO、MgOまたは酸化鉄(FeO、Fe₂O₃、Fe₃O₄)を用いる請求項1ないし請求項3のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(5) 炭素を含有する物質が、石炭、石油、プラスチック、バイオマス、のいずれか一つ、または二つ以上である請求項1ないし請求項4のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(6) 反応温度が650°C~800°Cである請求項1ないし請求項5のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(7) 圧力が250乃至600気圧である請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造

50

方法。

(8) 二酸化炭素吸収物質と共に、硫黄やハロゲンと水溶性の塩を形成する物質を、少なくとも生成した硫黄やハロゲンをすべて吸収する量反応系に存在させる請求項1ないし請求項6のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

(9) 硫黄やハロゲンと水溶性の塩を形成する物質として、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 KOH 、 K_2CO_3 からなる群より選ばれる化合物の1種または2種以上を用いる請求項1ないし請求項7のいずれかの一つに記載された水素の製造方法。

【0009】

【発明の具体的実施の説明】図2に示すキャビラリー7を有する外径30mmのマイクロオートクレーブ5を用いて実施した。マイクロオートクレーブ内の圧力は初期に充填する純水量の体積と加熱温度を調節することによって変化させた。反応圧力は水の状態方程式により計算した。

【0010】

【数1】

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

p : 圧力

R : 気体定数

T : 絶対温度

V_m : 水の占める体積

a, b : 定数

【0011】

【実施例1】反応容器6内に粉碎した太平洋炭（炭素含有量76%）0.1gと過剰当量の Ca(OH)_2 粉末0.6gと規定量の純水4.0ccを混合し、口径1.6mmのキャビラリー7から、内径1.2mmの反応容器6に注射器で注入し、それを電気炉で外部加熱し、1000気圧650°Cで20分間反応させた。反応後冷却し、発生したガスはサンプリングバッグに回収し発生ガス量を測定すると共に、組成はガスクロマトグラフにより測定した。反応器内部の固体と液体は回収し分析を行った。

【0012】

【実施例2】炭酸ナトリウム0.1gを試料に加えた他は実施例1と同じ条件で同じ操作を繰り返した。

【実施例3】太平洋炭を0.03g、 Ca(OH)_2 を0.2g、 Na_2CO_3 を0.03g、初期に充填する純水の量を1ccとして圧力を300気圧に変化させた他は実施例1と同じ操作を繰り返した。

【実施例4】太平洋炭を0.025、 Ca(OH)_2 を0.15g、 Na_2CO_3 を0.025g、初期に充填する純水の量を0.55ccとして圧力を250気圧に変化させた他は実施例1と同じ操作を繰り返した。比較

10

20

30

40

50

のために、石炭のみを粉碎した試料を作り、他は実施例1と同じ操作を繰り返した。図3は、その結果を示したものである。石炭と水のみを1000気圧、650°Cの超臨界水中で熱分解処理をしても得られるガスの量は0.7リットル/gに過ぎず、また水素の割合も48%と低い。この反応系に二酸化炭素吸収剤である Ca(OH)_2 を加えると生成ガス量が2.5倍に増加するとともに水素の割合が78%となる。さらに、 Na_2CO_3 を加えるとさらに生成ガス量が増加する。この図より Na_2CO_3 は反応式(2)の反応速度を向上させる触媒としての機能があることが分かる。もちろん、 Na_2CO_3 の添加により硫黄は水溶性の塩類として捕捉される。反応圧力を下げるとき生成するガス量は減少するが、ガス中の水素の割合は高いままであり、単に反応速度が低下しただけと判断される。図3は具体的結果を示した図であり、同時に本発明における添加剤の働きを証明する証拠である。前述のように熱源の確保が可能であれば、(9)式より、炭素1モルより2モルの水素が製造されるので、理論的には石炭（炭素分76%）の場合には、 $2.83 \text{ Nm}^3 / \text{kg}$ の水素が製造可能である。実験の結果からは水素の他に若干の CH_4 が副生する。これは CO_2 と H_2 との反応により生じるものと考えられる。 Na_2CO_3 を加えない場合は石炭中のS分は CaSO_4 として固定されるが非水溶性であるので他の固体物質からの分離は困難である。しかし、 Na_2CO_3 を添加することにより、石炭中のSは最終的に水溶性の Na_2SO_4 として捕捉され、水処理により系外へ抜き出すことができる有利になる。

【0013】

【実施例5～8】豪州ヤルーン炭（褐炭）、太平洋炭（瀝青炭）、豪州ブレアソール炭（瀝青炭）、ブレアソール炭の乾留物の4種類の石炭系有機物をこの順番で、それぞれ0.1gを試料とし、これに、二酸化炭素吸収物質である Ca(OH)_2 を0.6g、水を4cc及び反応の触媒を兼ねた硫黄分捕捉剤として Na_2CO_3 を0.1g混合し、電気炉で外部加熱し、反応温度650°C、圧力1000気圧、反応時間20分の条件で反応させた。この実施例は圧力が1000気圧と高い場合であるが、図3に示した実施例と同様な圧力でも同様な結果が得られると考えられる。反応後冷却し、発生したガスはサンプリングバッグに回収し発生ガス量を測定すると共に、組成はガスクロマトグラフにより測定した。反応器内部の固体と液体は回収し分析を行った。図4は、そのとき発生したガスを試料中の炭素1gに対する量と組成を示したものである。なお、表中の真中に示したのは、4種の石炭系有機物の中、太平洋炭中の水素量であり、これがすべて放出された時の水素量を比較のため示したものである。ブレアソール炭の乾留物を除けば理論量に近い水素が生成された。ブレアソール炭の乾留物に対しても、反応時間を充分確保すれば同様の結果が得

られる。太平洋炭の場合で示したが、太平洋炭中の水素含有率から計算した水素生成量を遙かに上回る水素生成量が得られることから、図4で示される水素は反応原料として供給した水が反応式(2)により水素に転換されたものと判断される。また、生成ガス中には石炭中に含まれる硫黄に起源をもつ物質は検出されず、硫黄は固体もしくは水溶性の物質として固定されたものと判断される。

【0014】

【実施例9～12】木くず、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、黒ゴムの4種類の有機物をこの順番で、それぞれ0.1gを試料とし、これに、二酸化炭素吸収物質であるCa(OH)₂を0.6g、水を4cc及び反応の触媒を兼ねた硫黄分捕捉剤としてNa₂CO₃を0.1g混合し、電気炉で外部加熱し、反応温度650℃、圧力1000気圧、反応時間20分の条件で反応させた。反応後冷却し、発生したガスはサンプリングバッグに回収し発生ガス量を測定すると共に、組成はガスクロマトグラフにより測定した。反応器内部の固体と液体は回収し分析を行った。図5は、そのとき発生したガスの量と組成を示したものである。図5は、石炭以外の有機物に本方法を適用した場合の実験結果を示している。有機物としては燃焼が可能な炭素分を含む物質は全て本方法の対象となり得ることが理解できよう。

【0015】

【実施例のプロセスへの適用】実施例1～12の結果を基に、図6に示すプロセスが可能であった。プロセスとしては何通りもの構成が可能であるが、今回はプロセス設計の基礎方針として、

- (1) 必要な熱エネルギーは全て原料である石炭でまかう。
- (2) 原料の加熱方式は効率の高い内部加熱方式を採用する。すなわち、CaOの反応熱を利用して石炭スラリーを加熱する。

を採用した。このコンセプトのもとでは、投入石炭中のCの反応率はむしろ低く押さえ反応器から取り出す固体物中のC分を高く保ちこれを別途CaO再生器(未燃カーボンの燃焼器)で空気によりCをCO₂に転換しその際発生する熱でCaCO₃、Ca(OH)₂を分解しCaOに再生することになる。この場合は排ガス中のCO₂濃度は25%程度となる。これを外部加熱方式のCaO再生器とすれば100%近い高濃度のCO₂として回収できる。これは石炭を利用して生じた二酸化炭素を高濃度で回収可能なことを意味し、特別な濃縮分離操作が不要なことを意味する。温暖化ガス排出抑制の観点からも、有利となる。実験結果から石炭を1t/h処理する場合の物質収支、熱収支を計算した。供給された石炭1tのうち50%が反応して1400Nm³の水素とメタンを生成する。残った炭素分は再生器で空気または酸素で燃焼させその熱でCaCO₃とCa(OH)₂をC

aOに再生する。CaOをH₂Oと混合する際当量の熱が発生するので、最終的に石炭のもつ燃焼熱はほとんど、ガス生成に利用されることになり、高い冷ガス効率(生成したガスの保有する燃焼熱と投入した石炭の保有する燃焼熱の比)を達成できる。この再生器で必要とする熱を別途確保できる場合は、反応器の反応率を上げることにより生成ガス量を増加させることができる。

【0016】

【発明の効果】本発明において特徴的なのは本方法が石炭以外の有機物にも広く適応可能な点である。このフレキシビリティーの高さも注目に値する。本プロセスは原料系によりおおまかに下記の様に分類される。

- (1) 石炭を原料とするプロセス
- (2) 重質油、減圧残油等を原料とするプロセス
- (3) プラスチック類を原料とするプロセス
- (4) バイオマスを原料とするプロセス

プロセス的には若干の相違はあるものの、それぞれの原料に対しプロセスを組むことが可能で、高効率で水素を製造し、かつ有害な元素の環境への排出を防止できる。水素はエネルギー回収と物質回収の両面で考えることが可能である。また、副生するCO₂は高濃度で回収することも可能で地球温暖化ガスであるCO₂の処理、利用の観点からも非常に有利で、環境に与えるインパクトも少ない。石炭、石油、バイオマス、プラスチック、などの炭素含有の熱源物質と水、空気、石灰石、炭酸ナトリウムという安価で一般的な物質の組み合わせのみで水素を選択的に製造可能な技術を提供することができる。具体的な効果としては、

(1) 化石燃料資源(特に石炭)、バイオマスを環境への負荷を与えず、クリーンな水素エネルギーに変換できる。水素はエネルギーとして高効率で使用する方法が各種開発されており、この結果化石燃料資源の延命化ができる。

(2) 複数等水分を多量に含む場合でも、従来の様に乾燥せずにそのまま利用することが可能になる。

(3) 炭素含有物質中の硫黄、塩素等の環境汚染の原因となる物質などを捕捉することが可能である。

(4) プラスチックス類については熱エネルギーの形ではなく水素に転換可能で、エネルギー回収、物質リサイクルどちらの方式にも対応可能。焼却で問題となる、ダイオキシンの発生や塩化水素の発生がない。などが挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来技術による超臨界水を利用した有機物の熱分解酸化プロセスの一例を示した説明図

【図2】本発明の実施に用いた装置の断面図

【図3】本発明の基本原理を確認する実験結果と触媒の効果を示す説明図

【図4】本発明の条件での各種石炭の超臨界水との反応で生成したガス量とその組成に関する実験結果を示す説

明図

【図5】は、本発明の条件での石炭以外の各種有機物の超臨界水との反応で生成したガス量とその組成に関する実験結果を示す説明図

【図6】本発明に基づく有機物からの水素製造プロセスの一例を示したフローチャート説明図

【符号の説明】

1…超臨界水反応装置

2…ポンプ

3…冷却器

4…気体分離器

5…マイクロオートクレーブ

* 6…反応部

7…キャビラリー

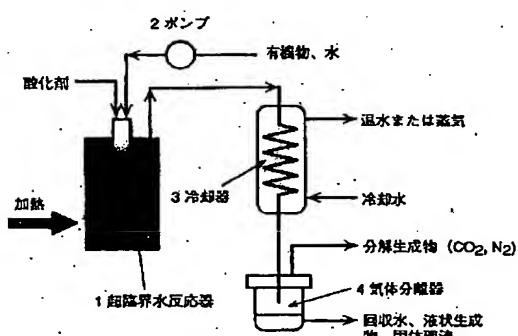
【要約】

【課題】石炭、石油、プラスチックス、バイオマス等の有機物を超臨界水を用いて分解するに際して、水素を選択的に取り出す。

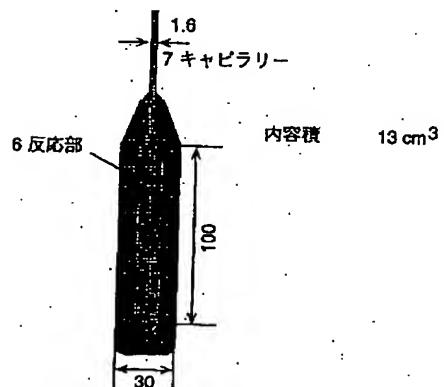
【解決手段】実質上酸化剤を加えずに、温度と圧力を特定した超臨界水のもとで、二酸化炭素を吸収する物質を存在、少なくとも発生する二酸化炭素をすべて吸収できる量存在させることにより、熱化学反応が促進され、超臨界水が還元され、水素が選択的に取り出せる。

*

【図1】

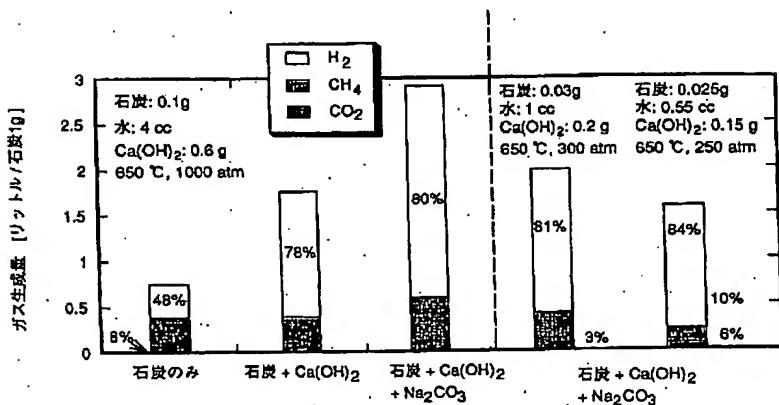


【図2】

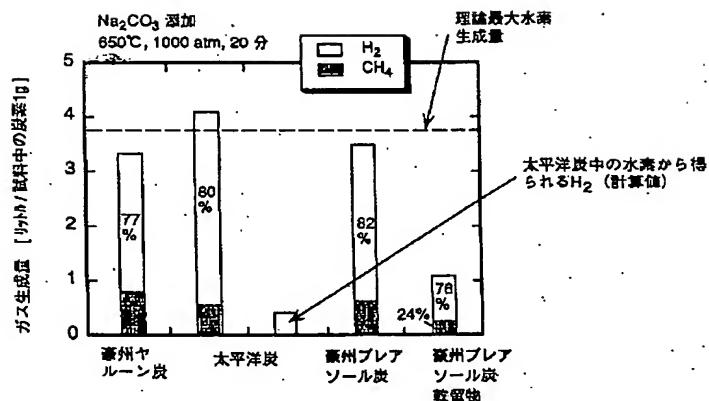


5 マイクロオートクレーブ

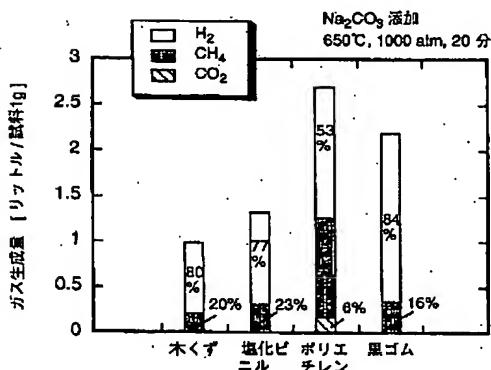
【図3】



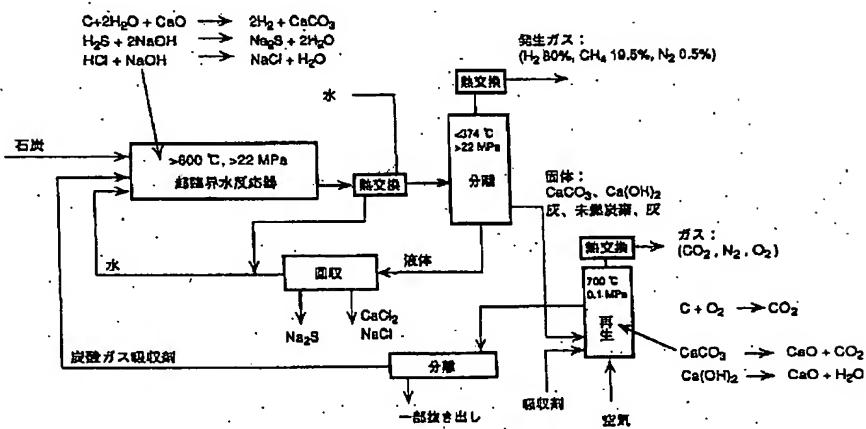
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(73)特許権者 598172675

鈴木 善三

茨城県つくば市小野川16番3号 工業技術院 資源環境技術総合研究所内

(73)特許権者 999999999

(72)発明者 林 石英

東京都港区六本木6-2-31 東京日産ビル7階 石炭利用総合センター内

(72)発明者 蛸野 博之

茨城県つくば市小野川16番3号 工業技術院 資源環境技術総合研究所内

(72)発明者 鈴木 善三

茨城県つくば市小野川16番3号 工業技術院 資源環境技術総合研究所内

審査官 平田 和男

(58)調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C01B 3/06